# 酒精簡易定量法(滴下法)之研究

朱　維　和

## 一、緒　　論

農工業原料及產品之化學或物理分析，均以應用方法及儀器設備簡單，結果準確爲上，尤其在戰時，後方一切儀器之購買困難，若其分析方法複雜，須要精密之儀器及設備者，實普通一般從事農工業者能力所不能辦到。作者有鑒於此，欲尋求一簡單酒精定量方法而行本試驗。

本研究係作者前在福建省立農學院化學室進行試驗，蒙前任福建省立農學院教授陳振鐸先生指導試驗之全程，謹在此表示無限謝忱。

## 二、試驗方法

### (1) 本試驗之理論

酒精之定量方法甚多，有比重法，析光器法，沸點法，氷點法，氧化法及其他方法等；其中以比重法較爲準確，惟對於操作及結果之校正須甚精密注意，他種方法則多需特別設備與藥品，不能爲一般所採用。其他方法中，尚有一種爲利用滴下法作酒精定量，該法僅需吸管一枝，操作簡單，可供採用，惟其準確度及應用範圍尚無文獻可查，作者特從事本研究，就此等問題加以試驗研討之。

酒精爲一種不對稱化合物，(Unsymmetrical compound) 含有極性根 (polar group)，易溶於水，因其 OH 根溶解於水，排成一定方向，而$C_2H_5$ 基則直立密排於水面，減少水之表面積，使水之表面與內部濃度不同，而致表面張力降低，水之粘稠度與密度亦隨之降低。其降低之程度隨酒精濃度之增加而增加。故由水滴粒徑之大小與表面張力之測定，可推算酒精之含量。

凡液體因受重力作用，有自上流下之趨勢。設使液體由小孔徑流出，則其流出受表面張力之作用，極爲明顯，待滴液增大，其重力大於管壁之吸引力與水之表面張力時，始成滴狀而滴下。其一定容積液體滴數，與表面張力已有直接關係，故由其滴數，可測定液體之表面張力。如是，表面張力大時，液滴粒徑大，液滴數少，而酒精含量亦少。表面張力小時，液滴粒徑小，液滴數多，而酒精含量亦多。

表面張力之計算法如下：

液滴將落下之瞬間，其向下引力（即重力）mg 與向上引力 $2\pi r\delta$ 力必相平衡故

$$mg = 2\pi r\delta$$

m＝液滴之質量

g＝重力加速度

r＝孔徑

$\delta$＝表面張力

由上式之關係，若得測定液滴之重量與孔徑，則可求出其表面張力。實際上液體之向上引力倘較$2\pi r\delta$為復雜，而受其他因子之影響，如黏稠度等。一般認為向上引力以 $2\pi r\delta k$ 較準確， K 為一常數，可由實驗上定其值。

又設 為液滴之容積， d 為密度則

$mg=Vd=2\pi r\delta$

設有二種液體其表面張力，液滴之容積及密度各為 $\delta_1$，$\delta_2$，$v_1$，$v_2$， 及 $d_1$，$d_2$，則其表面張力之比如下：

$$\frac{\delta_1}{\delta_2}=\frac{\dfrac{v_1d_1}{2\pi r}}{\dfrac{v_2d_2}{2\pi r}}=\frac{v_1d_1}{v_2d_2}$$

由上式若知其滴數，密度及其中一種液體之表面張力，則同容積之他種液體之表面張力可由式中計算得之。

含水酒精之表面張力與其純酒精含量有一定關係，故尋出其關係則可推算酒精之含量。

## (2) 本試驗之分析法

本試驗利用化學室普通所用之滴管 (Burette) ，將其活塞轉至成一較細小之孔隙，使水成滴狀落下時固定之，固定後，再用膠緊粘之使不再加以絲毫之轉動，故其孔徑可固定不變。

將欲測定之酒精溶液濾過潔淨後倒入滴管，取滴管上 40cc. 刻度處為液面之標準高度，使其自然滴下 5cc. 之液體，即液面降至 45cc. 刻度處為止，計算其間之滴數， 由其滴數之變化，利用上節所述原理，尋出滴數一定之變化，而測定酒精之含量。

# 三、試驗結果

將已知濃度之酒精溶液，依照上節所述方法計算 5cc. 容積，滴下時之滴數，結果如下列第一表，並示於第一圖中。

第一圖中表示液滴數與酒精濃度之關係，其曲線可以下列方程式表示之。

$D=Dw+KC^{\frac{1}{n}}$

D＝酒精溶液滴數

Table I. The percentage and the number of drops of Alcohol Water Solution

第一表 酒精百分率（容量）與滴數之關係

| Percentage by Volume of ethyl alcohol 酒精百分率 | Temp. 溫度 | number of drops 滴數 | difference 差數 | Temp. 溫度 | number of drops 滴數 | difference 差數 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stillwatev 蒸溜水 | 23°C | 86 | | 28°C | 87 | |
| 0.5% alcohol | 23°C | 89 | 3 | 28°C | 90 | 3 |
| 1% alcohol | 23°C | 92 | 3 | 28°C | 94 | 4 |
| 2% alcohol | 23°C | 96 | 4 | 28°C | 98 | 4 |
| 3% alcohol | 23°C | 100 | 4 | 28°C | 102 | 4 |
| 4% alcohol | 23°C | 104 | 4 | 28°C | 106 | 4 |
| 5% alcohol | 23°C | 107 | 3 | 28°C | 110 | 4 |
| 6% alcohol | 23°C | 110 | 3 | 28°C | 113 | 3 |
| 7% alcohol | 23°C | 113 | 3 | 28°C | 116 | 3 |
| 8% alcohol | 23°C | 116 | 3 | 28°C | 119 | 3 |
| 9% alcohol | 23°C | 118 | 2 | 28°C | 122 | 3 |
| 10% alcohol | 23°C | 120 | 2 | 28°C | 125 | 3 |
| 15% alcohol | 23°C | 132 | 2 | 28°C | 140 | 15 |
| 20% alcohol | 23°C | 144 | 2 | 28°C | 150 | 10 |
| 25% alcohol | 23°C | 160 | 16 | 28°C | 160 | 10 |
| 30% alcohol | 23°C | 176 | 16 | 28°C | 170 | 10 |
| 35% alcohol | 23°C | 182 | 6 | 28°C | 195 | 25 |
| 40% alcohol | 23°C | 187.5 | 5.5 | 28°C | 207 | 12 |
| 50% alcohol | 23°C | 200 | 12.5 | 28°C | 222 | 15 |
| 60% alcohol | 23°C | 215 | 15 | 28°C | 236 | 14 |
| 70% alcohol | 23°C | 225 | 10 | 28°C | 245 | 9 |

Dw＝水滴數

K 與 n＝實驗常數

C＝酒精濃度

方程式中之常數K與n隨溶液之溫度及溶液性質而不同，在 28°C 時酒精水溶液由本試驗求得之常數K爲7, $1/n = 0.73368$.

就此方程式中任何一項，如液滴數或酒精溶液之濃度爲已知數值，則另一未知數值可由計算求得之。玆將由此方程式計算而得之 28°C 時各濃度之液滴數示於第二表中，作與實際上計得之液滴數比較之用。

欲知各濃度表面張力之變化，依照上列公式 $\frac{\delta_1}{\delta_2}=\frac{n_2d_1}{n_1d_2}$ 求出各濃度之表面張力示於第三表中，並由理化手冊中查出酒精濃度與表面張力的幾個數值示於第二圖中以表示酒精濃度與表面張力之關係，更可以下方程式表示之。

$\delta=\delta w-KC^{\frac{1}{n}}$

$\delta$＝酒精溶液之表面張力

$\delta w$＝水之表面張力＝常數

C＝酒精溶液之濃度

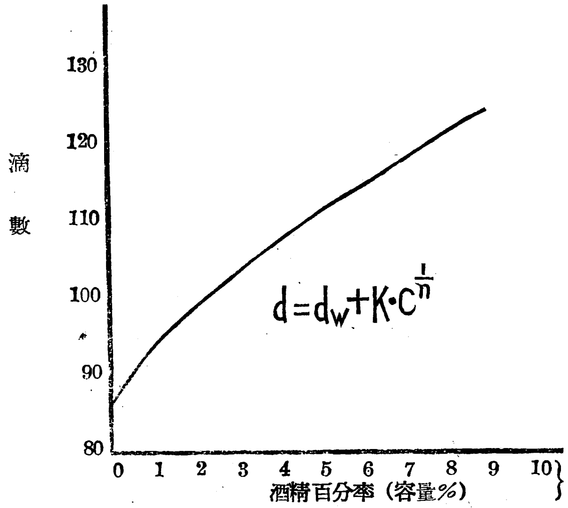
K＝實驗常數＝4.732

$\frac{1}{n}$＝實驗常數＝0.7143

由本方程式中有一已知數值即可求出他一未知數值。依此方法計算酒精各濃度之表面張力亦列於第三表中以資比較。

## 四、討　　論

第一圖　酒精濃度與滴數之關係(28°C)




第二圖　酒精濃度與表面張力之關係

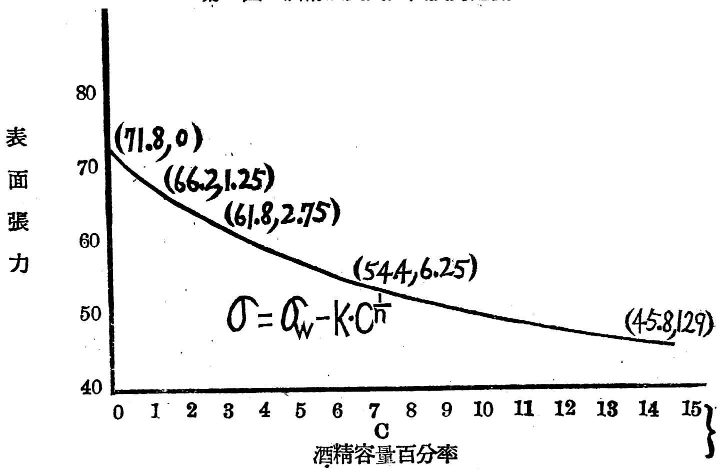


Table II. The number of drops Observed and Calculated by the equation

第二表　實測之液滴數與由方程式而得液滴數之比較

| Percentage by Volume<br>濃　度 | Temp<br>溫　度 | number of dropsA<br>滴數 A | difference<br>差　數 | number of dropsB<br>滴數 B | difference<br>差　數 | no of drops of A-B<br>滴數 A-B |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stillwater 蒸溜水 | 28°C | 87 | | 87 | | |
| 0.5% alcohol | 28°C | 90 | 3 | | | |
| 1% alcohol | 28°C | 94 | 4 | 94 | 2.8 | 0 |
| 2% alcohol | 28°C | 98 | 4 | 98.6 | 4.4 | −0.6 |
| 3% alcohol | 28°C | 102 | 4 | 102.6 | 4.4 | −0.6 |
| 4% alcohol | 28°C | 106 | 4 | 106.3 | 3.7 | −0.3 |
| 5% alcohol | 28°C | 110 | 4 | 109.8 | 3.5 | +0.2 |
| 6% alcohol | 28°C | 113 | 3 | 113.0 | 3.2 | 0 |
| 7% alcohol | 28°C | 116 | 3 | 116.1 | 3.1 | −0.1 |
| 8% alcohol | 28°C | 119 | 3 | 119.1 | 3.0 | −0.1 |
| 9% alcohol | 28°C | 122 | 3 | 122.1 | 3.0 | −0.1 |
| 10% alcohol | 28°C | 125 | 3 | 125.0 | 2.9 | 0 |

A=Observed 實測值

B=Calculated 由方程式 $D=Dw+K.C^{\frac{1}{n}}$ 之計算值

Table III Surface-tension of ethyl alcohol Observed and Calculated by equation

第三表　表面張力之比較

| Percentage by Volume<br>濃　度 | Temp<br>溫　度 | Surface tensionA<br>表面張力A | difference<br>差　數 | Surface tensionB<br>表面張力B | difference<br>差　數 | Surface tension A-B<br>表面張力A-B |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stillwater 蒸溜水 | 28°C | 71.68 | | 71.68 | | 0 |
| 0.5% alcohol | 28°C | 69.26 | 2.42 | 68.796 | 2.884 | −0.454 |
| 1% alcohol | 28°C | 66.26 | 3.00 | 66.95 | 1.846 | −0.690 |
| 2% alcohol | 28°C | 63.49 | 2.77 | 63.718 | 2.230 | −0.228 |
| 3% alcohol | 28°C | 60.91 | 2.58 | 61.31 | 2.408 | −0.400 |
| 4% alcohol | 28°C | 58.53 | 2.38 | 58.94 | 2.370 | −0.410 |
| 5% alcohol | 2 °C | 56.33 | 2.20 | 56.74 | 2.200 | −0.410 |
| 6% alcohol | 28°C | 54.755 | 1.57 | 54.69 | 2.070 | +0.085 |
| 7% alcohol | 28°C | 53.26 | 1.50 | 52.68 | 1.990 | +0.580 |
| 8% alcohol | 28°C | 51.81 | 1.45 | 50.78 | 1.900 | +1.030 |
| 9% alcohol | 28°C | 50.49 | 1.32 | 48.95 | 1.830 | +1.540 |
| 10% alcohol | 28°C | 49.23 | 1.25 | 47.17 | 1.720 | +2.060 |

A=Observed 實測值

B=Calculated 由方程式 $D=Dw-K.C^{\frac{1}{n}}$ 之計算值

## （1） 本試驗結果之討論

觀第一表所載之結果，酒精百分率與滴數有比例關係。但不成為直線關係。濃度低時變化較顯著而有規律。尤其在0.5—10%之間最為顯著。10%以上滴數之變異較大而無規律，此在高濃度液滴數無規律性，或係有其他誤差存在之故。

觀第二表由方程式中所求得之數值與實際上計得之數值甚為符合，故此方程式可應用於0.5—10%範圍內任何濃度與滴數之換算，而得較精密之結果。

觀第三表之結果，表面張力之降低甚有規律性，但與由理論曲線所求得之數值略有差異，尤其於6%以上差異甚大。此或有其他不明誤差因子存在，故就表面張力之變化而言，以濃度在6%以下較有規律性，其測定當可較準確。

本試驗以在28°C時較為精確，曾作六次之重複試驗，23°C時則僅為二次之結果，恐有甚大之錯誤，故不加以分析，暫作為粗略之溫度與滴數變化之比較。

由上節所列之結果，在0.5—10%範圍內，吾人數其已知濃度之滴數而與欲測定未知濃度酒精之滴數相較，或就濃度與滴數之關係方程式中，則可求得酒精含量之百分率。

## （2） 本試驗之準確度及其使用上之限制

由液滴數與百分率之關係，而測定酒精之濃度，在0.5—5%範圍內，本法之精確度可至0.25%，在5—10%範圍內，精確度為0.33%。

故本試驗之精確度，在濃度低時最為佳良。

設酒精濃度高於0.5—10%範圍內，可預先加定量之水稀釋之，使其在0.5—10%範圍內而數其滴數。推算其稀釋後之百分率，再由計算上求其原本之酒精度。

例如取試料10cc. 加水至500cc. 以本試驗方法分析之，得其滴數在28°C時為96滴，由第一表上查得其相當於1.5%酒精，則其原本之酒精百分率應為：

$$\frac{500}{10}\times 1.5\times 100=50\times 1.5\times 100=75\%$$

## （3） 本試驗影響因子及其應注意點

同容積之液體滴數之多少，由液滴粒徑之大小影響之。而粒徑之大小隨流出之小孔孔徑，壓力溫度及液體性質等之不同而有差異茲分述於下：

（i） 粒滴徑大小與孔徑之關係

液體表面之分子受其內部分子之吸引力作用，是即表面張力也。當液體流動困難時，而液體

之重力較液體之表面張力及黏滯性爲小時，則液體初流出時成滴狀，待液滴徑增大其重力作用平衡於液體之表面張力與黏滯性時，液體脫離小孔而落下；若孔徑大時，則液體粒滴表面與孔內液體所接觸面積較大，而液體內部分子對液滴之吸引力亦增大，則液滴勢必粒徑增大，使分子吸引力與重力平衡，液滴方能落下。故孔徑大時，粒徑亦隨之而大。於測定時須注意保持一定之孔徑勿使液體沉積其不潔物於孔口。

(ii) 滴徑之大小與溫度之關係

溫度之高低影響於液體表面張力及黏滯性之大小，溫度低時黏度與表面張力均大，而使液滴之滴徑大，而滴數少。

在平常溫度表面張力與溫度之關係可以下列方程式表示：

$$Tt = To - \beta t$$

Tt＝t°C 時之表面張力

To＝0°C 時之表面張力

$\beta$＝常數

(iii) 滴徑大小與液體壓力之關係

液體壓力之差異，可自液面至孔口之高度表示之，液體高時壓力大，則較易生成粒徑大之液滴而液面低壓力小時則反是。

滴徑大時則同容積液體之滴數少，滴徑小時則液體同容積之滴數多。其結果可就下試驗結果證明之。

蒸餾水在 28°C 時自 40cc. 刻度之液面滴下 5cc. 時，其滴數爲98滴，將其液面昇高至自 0cc. 刻劃處之液面滴下 5cc. 容積時，其滴數爲94滴。減少四滴，差異甚爲顯著。

(iiii) 滴徑之大小與溶液性質之關係

溶液性質不同，則因其性質互異，表面張力與黏稠度亦隨之不同。

如黏滯係數酒精爲0.0013，水爲 0.010 (18°C)差異至爲顯著。故含水多之酒精其粘性大，滴徑大而滴數少。

本試驗應注意點：

欲使分析結果準確，必須減少影響因子，在舉行本分析時須注下列數點。

Table IV. The result of estimation of ethyl alcohol by the Specific gravities method.

第四表 比重法測定之結果

| Percentage by Volume of ethyl alc. distributed by ratio 依照比例配製之%(容量) | Specific gravity 比重 | Percentogo by Volume of ethyl alc. from fhe table byits sp. gr. 由比重而得之% (容量) |
|---|---|---|
| 05% | 0.9993 | 0.46 |
| 1% | 0.9986 | 0.93 |
| 2% | 0.9971 | 1.93 |
| 3% | 0.9957 | 2.88 |
| 4% | 0.9943 | 3.85 |
| 5% | 0.9930 | 4.77 |
| 6% | 0.9915 | 5.85 |
| 7% | 0.9901 | 6.90 |
| 8% | 0.9888 | 7.89 |
| 9% | 0.9876 | 8.81 |
| 10% | 0.9862 | 9.90 |
| 11% | 0.9849 | 10.90 |
| 12% | 0.9836 | 11.91 |
| 13% | 0.9825 | 12.78 |
| 14% | 0.9818 | 13.98 |
| 15% | 0.9798 | 14.94 |
| 20% | 0.97375 | 19.99 |
| 30% | 0.9607 | 30.01 |
| 40% | 0.9451 | 40.01 |
| 50% | 0.9263 | 50.00 |
| 60% | 0.9047 | 60.00 |
| 70% | 0.8807 | 70.01 |

(A) 使小孔之孔徑一定。

本試驗所用之滴管之活塞，自試驗開始後，絕不可有絲毫移動。欲測定之酒精水溶液，更宜事先過濾乾淨，務使無任何不潔固形物沉積於孔內，而致孔口閉塞，孔徑受變化也。

(B) 保持一定之壓力。

在每次舉行分析時，務使液面保持一定高度，使液體壓力保持一定。必要時更須注意氣壓之差異。

(C) 保持一定之溫度。

使用定溫水鍍使欲測定之溶液保持一定溫度，並設法於滴管之周圍套一玻管，其間裝水，而

保持一定之水溫，使測定液不受氣溫之影響。

(D) 應用純粹酒精與水之溶液。

測定液須以純粹酒精與水之溶液爲標準。不宜含有其他物質，故宜事先加以除淨混雜物之處置。

## (4) 本分析法與其他分析法之比較

利用普通滴管作測定酒精之方法，其試驗之結果，已載於上。本分析方法較其他分析方法，以簡單迅速爲優點。比重法與折光法雖較爲精確，但其應用儀器，貴重精密，設備困難；且其影響因子甚多，非一般普通設備所能應用。觀第四表所載本試驗比重法測定之結果，在高濃度雖符合於事實，但於低濃度時則欠準確。普通的測定值較眞確數值有些微之降低。是卽比重法在高濃度較低濃度爲正確。而本分析法適與之相反，於低濃度時最爲正確。然比重法與折光法之使用，在科學上已有長久歷史，爲國際所公認爲最精確密之方法。故本分析法實不可比較也。然本分析法設備簡單，僅有一支滴管與溫度計已足，分析操作迅速，且較其他一般分析法爲精確，有其應用之價值也。

## (5) 本試驗之缺點

利用普通滴管作酒精之測定，不過爲一種試驗而已，其不合理論之處尙多，是以使試驗之結果有許多誤差，急待加以改進也。本試驗最大之缺點，爲因設備及時間之關係，僅能作 23°C 與 28°c之試驗，故溫度與滴數之關係。無從查悉，今後如有機會，擬再補行之。玆再擧其重要之缺點於下：

(A) 溫度難以保持一定；滴管不可能作加溫或冷却之設備，測定液之溫度常受氣溫之影響而無法保持一定之溫度，因而影響滴數有多少之變異，測定難獲精確之結果。

(B) 容積之誤差；本試驗流出滴管之溶液容積是由滴管上之劃度讀出之。本試驗旣規定以 40cc 處爲起點，流至 45cc. 處終點爲標準。計算滴數時，其起點較易確定，但終點則難於確定常有半滴至一滴之誤差。且由滴管上倒入液體，常有液體附着滴管管壁不易滴落，但當計數時此等或多或少附着管壁之液體漫漫流下，致使液體流出之容積增大。此種種不便，若於 40cc. 處卽爲流出口當可避免之。

(C) 滴數計算時之誤差：利用滴管使一定容積之液體流下時，而計其滴數。另一方面又須注意液面降至45終點處。不免有兼顧困難之慮，而致錯誤計數。

## (6) 本分析法改良儀器之特別製備

利用滴管作酒精之分析，雖有以上所載諸缺點，然其原理上實堪以引用。玆應用此原理而製備特用之計滴數儀器，使無滴管法之諸缺點，可得精密之結果，作者試就理論及實際應用上設計

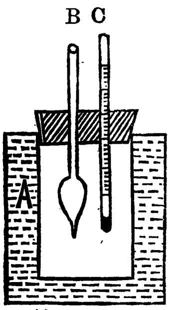
此等計滴器如下第三圖。

A＝為特製玻璃瓶有二重壁，其間可放置水分使玻璃瓶中之溫度保持一定，不受氣溫之影響而變化。玻瓶上有穿兩孔之蓋，此蓋不宜過於緊密，使玻瓶內之氣壓與大氣壓相等為宜。

B＝特製之移液管，可使水及酒精溶液成小滴落下，容量為5cc

C＝精密之溫度計

如上圖所示簡單之玻璃儀器，可無利用滴管之諸缺點，減少影響因子，而可計得精密之滴數，其精確可度至半滴，四分之一滴。



第 三 圖

## 五、結　論

利用普通滴管作酒精之測定，尚待精密之試驗，以確定其在科學研究上及普通應用上之價值，並增廣應用之範圍。根據本試驗之結果認為若能有適宜構造之移液管 (Pipette) 作為計滴器則可減少許多不必要之誤差，其測定所得結果，雖不及比重法及折光法，堪稱精確。且方法敏捷，設備簡單經濟等，皆勝過於沸點法，冰點法及其他種方法。

本試驗之理論，為根據酒精溶液，表面張力，因酒精濃度不同而起變化之測定，而推算出酒精含量之百分率。酒精之表面張力遠較水之表面張力小，故酒精濃度高時表面張力小，酒精濃度低時表面張力大，此可由一定容積之液滴數測得之。

本試驗因限於設備，僅能利用普通滴管作酒精之分折，其結果在高濃度時似甚不規律，但係設備不完善及試驗時誤差所致，且以眼力計數亦常有大錯誤發生。然在低濃度時結果甚為良好有規律性，且設備容易，分折方法簡單，合於普通經濟原則。就此等結果已可決定本分析法在應用上之價值矣。

## 六、參考文獻

1. Allens Commercial Organic Analysis Vol 1. (Fifth Edition)
2. Methods of Analysis A. O. A. C.
3. Woodman : Food Analysis
4. Cohen : Theoretical Organic Chemistry
5. 陶延橋著 : 工業化學分折
6. 最新化學工業大全第十四卷。膠質化學。
7. 柏栗啓平著；有機化學。
8. 陳振鐸，華孟；鮑氏浮秤法與利用普通浮秤作土壤機械分折之研究。
9 Hand Book of Chemistry and Physics